

SN 10/519932

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-200864

(43)Date of publication of application : 10.08.1993

(51)Int.Cl.

B29C 61/06  
C08J 5/00  
C08L 67/02  
// B29K 67:00  
C08L 67:02

(21)Application number : 04-038553

(71)Applicant : NIPPON ESTER CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.1992

(72)Inventor : WATANABE TOMOKO  
HOSOI BUNPEI  
OSAWA TSUNEYUKI

## (54) SHAPE MEMORY POLYESTER MOLDED ARTICLE HAVING HEAT GENERATION PROPERTIES

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a shape memory polyester molded article having heat generation properties suitable for food packing, clothing or a sanitary material.

CONSTITUTION: A shape memory polyester molded article consists of a copolyester A based on a dicarboxylic acid component consisting of two or more kinds of dicarboxylic acid components containing 70mol% or more of aromatic dicarboxylic acid and one or more kinds of an aliphatic diol component and having a glass transition point of 10-80° C and shape memory capacity and polyester B having an m.p. equal to or higher than the glass transition point of copolyester A but below the m.p. thereof and crystallization heat of 10mJ/mg or more at the time of temp. fall and generating the latent heat change accompanied by the phase change of melting and solidification and polyester B is arranged in copolyester A.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-200864

(43)公開日 平成5年(1993)8月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 61/06		7258-4F		
C 0 8 J 5/00	C F D	9267-4F		
C 0 8 L 67/02	L P D	8933-4J		
// B 2 9 K 67:00				
C 0 8 L 67:02				

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-38553	(71)出願人	000228073 日本エステル株式会社 愛知県岡崎市日名北町4番地1
(22)出願日	平成4年(1992)1月29日	(72)発明者	渡辺 智子 愛知県豊田市高崎町欠ノ上7-5
		(72)発明者	細井 文平 愛知県岡崎市在家町字西五反田24
		(72)発明者	大澤 恒之 愛知県岡崎市板屋町224
		(74)代理人	弁理士 児玉 雄三

(54)【発明の名称】 発熱性を有する形状記憶性ポリエステル成形物

## (57)【要約】

【目的】 食品等の包装用、衣料用、衛生材料用等に適した発熱性を有する形状記憶性ポリエステル成形物が提供される。

【構成】 2種以上のジカルボン酸成分からなり、その70モル%以上が芳香族ジカルボン酸であるジカルボン酸成分と1種以上の脂肪族ジオール成分とを主成分としたガラス転移点が10～80℃の形状記憶能を有するコポリエステルAと、融点がコポリエステルAのガラス転移温度以上、融点未満で、降温時の結晶化熱が10mJ/mg以上であって、融解、凝固の相変化に伴う潜熱変化をするポリエステルBとからなり、コポリエステルAの内部にポリエステルBが配置されている成形物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2種以上のジカルボン酸成分からなり、その70モル%以上が芳香族ジカルボン酸であるジカルボン酸成分と1種以上の脂肪族ジオール成分とを主成分としたガラス転移点が10〜80℃の形状記憶能を有するコポリエステルAと、融点がコポリエステルAのガラス転移点以上、融点未満で、降温時の結晶化熱が10mJ/mq以上であって、融解、凝固の相変化に伴う潜熱変化をするポリエステルBとからなり、コポリエステルAの内部にポリエステルBが配置されていることを特徴とする発熱性を有する形状記憶性ポリエステル成形物。

【請求項2】 ポリエステルBが直鎖脂肪族ポリエステルである請求項1記載のポリエステル成形物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、発熱性を有する形状記憶性ポリエステル成形物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、形状記憶能を有する重合体が注目されており、ポリトランスイソブレン系、ポリノルボルネン系、ポリエステル系等のものが提案されているが、これらのうち、ポリエステル系のは、他のポリマーに比べて安価であり、物性や成形性にも優れている。

【0003】形状記憶能を有するポリエステルとしては、ポリブチレンテレフタレートと脂肪族ポリラクトンとのブロック共重合体（特開平2-123129号）、ポリブチレンテレフタレートとポリエチレングリコールとのブロック共重合体（特開平2-240135号）、ポリ（エチレンテレフタレート／イソフタレート）とポリエチレングリコールとの共重合体等のコポリエステル（特開平2-269735号）等が提案されている。しかし、このような従来提案されている形状記憶能を有するコポリエステルは、熱安定性や耐光性が悪いといった問題があった。

【0004】また、用途によっては、発熱性を有する形状記憶性ポリエステル成形物が要求されるが、従来このような成形物は知られていない。形状記憶能を有するポリエステルに発熱性を付与する方法としては、潜熱型の蓄熱剤や太陽光を効率的に吸収する金属粉末、誘電体物質、半導体物質等を配合する方法が考えられるが、これらの方法では、過冷却現象が起こるため、安定性に欠けたり、配合する物質によっては色調が悪くなるため、用途が制限されるといった問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような欠点のない発熱性を有する形状記憶性ポリエステル成形物を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究の結果、特定の形状記憶能を有するコポリエステルを成形物表面に用い、結晶化特性

を有する熱可塑性重合体を成形物の内部に用いた複合成形物とするとよいことを見出し、本発明に到達した。

【0007】すなわち、本発明の要旨は次のとおりである。2種以上のジカルボン酸成分からなり、その70モル%以上が芳香族ジカルボン酸であるジカルボン酸成分と1種以上の脂肪族ジオール成分とを主成分としたガラス転移点が10〜80℃以上の形状記憶能を有するコポリエステルAと、融点がコポリエステルAのガラス転移点以上、融点未満で、降温時の結晶化熱が10mJ/mq以上であって、融解、凝固の相変化に伴う潜熱変化をするポリエステルBとからなり、コポリエステルAの内部にポリエステルBが配置されていることを特徴とする発熱性を有する形状記憶性ポリエステル成形物。

【0008】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の成形物の表面部は形状記憶能を有するコポリエステルで構成される。ここで、形状記憶能とは、任意の形状Xに成形して、その形状Xを熱処理により固定記憶させ、次いでガラス転移点より高い温度でその形状Xとは異なる形状Yに外力により一旦変形させてガラス転移点より低い温度に冷却して形状Yを固定した後、ガラス転移点より高い温度に加熱することにより、形状Xに回復するという機能をいう。

【0009】本発明におけるコポリエステルAは、まず、ガラス転移点が10〜80℃のものであることが必要であり、好ましくは20〜70℃、最適には40〜60℃のものである。ガラス転移点が10℃未満のものでは、室温でエラストマー状となり、成形物として使用できない。また、ガラス転移点が80℃を超える場合、形状回復させる際の温度を高くすることが必要になり、実用的でない。

【0010】また、コポリエステルAは、熱処理により結晶相と非晶相とを適度に形成するものであることが必要であり、2種以上のジカルボン酸成分からなり、その70モル%以上が芳香族ジカルボン酸であるジカルボン酸成分と1種以上の脂肪族ジオール成分とを主成分とするものであることが必要である。ホモポリマーでは結晶相が多すぎ、形状回復のために可動部となる非晶相が少なく、十分な形状記憶能が発揮されない。また、芳香族ジカルボン酸成分の割合が70モル%未満であると、成形物として十分な強度を有するものが得られない。なお、結晶相を形成するか否かは、示差走査熱量計による測定で判定でき、結晶融解熱 $\Delta H_m$ が出現すれば結晶相を形成されていると判断できる。

【0011】さらに、コポリエステルAは、極限粘度が0.3以上、好ましくは0.4〜2.0、最適には0.5〜1.0のものが適当である。極限粘度が0.3未満のものでは、成形物としての機械的強度が不足し、2.0を超えるものでは、溶融粘度が高くて流動性が低く、成形性が悪くて好ましくない。

【0012】ジカルボン酸成分全部が芳香族ジカルボン酸で構成される場合、結晶相が形成しにくい場合があ

る。例えば、テレフタル酸とイソフタル酸とを使用する場合、イソフタル酸の割合が増えるほど結晶性が著しく低下する傾向があり、結晶相が形成できなくなるので、イソフタル酸の割合を5~15モル%程度にすることが必要である。芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジカルボン酸とを併用すれば、容易に適度の結晶性を有するコポリエステルとすることができる。

【0013】芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,4-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等が挙げられ、脂肪族ジカルボン酸成分としては、ドデカン二酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。

【0014】一方、脂肪族ジオール成分としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。

【0015】また、コポリエステルAには、必要に応じて、分子間架橋が可能な構造を有する不飽和ジカルボン酸、不飽和ジオール及び3官能以上の化合物を共重合してもよい。さらに、コポリエステルAには、形状記憶能や製糸性等を損なわない範囲で、必要に応じて、ビスフェノールA、p,p'-ビフェノール等の芳香族ジオールその他の副原料が共重合されていてもよく、安定剤、蛍光剤、顔料等の添加剤を含有していてもよい。

【0016】本発明におけるコポリエステルAを構成する成分及びその共重合割合は広範囲に選択しうるが、経済性、汎用性、物性等の点で、テレフタル酸70~95モル%、好ましくは80~93モル%とドデカン二酸5~30モル%、好ましくは7~20モル%とからなるジカルボン酸成分とエチレングリコールとから構成されるコポリエステルが最も好ましい。

【0017】次に、本発明におけるポリエステルBは、融点がコポリエステルAのガラス転移点以上、融点未満のものでなければならない。これは、コポリエステルAが形状を回復する温度、すなわち、変形を解除する温度に加熱した時に熔融状態にならないからである。また、ポリエステルBは、降温時の結晶化が良好なものであることが必要であり、降温時の結晶化熱が10mJ/mq以上のものであることが必要であり、好ましくは30mJ/mq以上、最適には50mJ/mq以上のものがよい。結晶化熱が10mJ/mq未満のものでは、発熱効果が少なく、実質上保温効果が得られない。ポリエステルBとしては、直鎖脂肪族ジカルボン酸成分と直鎖脂肪族ジオール成分とから得られる直鎖脂肪族ポリエステル及びポリカプロラク톤のような直鎖脂肪族ポリエステルがある。

【0018】直鎖脂肪族ジカルボン酸成分としては、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、エイコサン二酸等が挙げられる。

【0019】一方、直鎖脂肪族ジオール成分としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール等が挙げられる。

【0020】脂肪族ジカルボン酸成分及び脂肪族ジオール成分は各々2種以上併用してもよく、発熱効果を損なわない範囲でテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、コハク酸、トリメリット酸、ヒドロキシ安息香酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等を共重合成分として併用したり、艶消剤、安定剤、着色剤等の添加剤を添加してもよい。

【0021】ポリエステルBの降温時の結晶化熱は、結晶核剤を含有させることによりコントロールすることもできる。結晶核剤としては、タルク、シリカ、ガラスチoppドストランド、二酸化チタン、珪酸カルシウム、三酸化アンチモンのような無機化合物の微粒子、ステアリン酸マグネシウム、安息香酸ナトリウムのような有機酸塩の微粒子、ジナトリウムスルホビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、弗素樹脂、有機シリコーン、ポリアクリル酸架橋体、ポリスチレン架橋体、ポリアリレートのような有機化合物の微粒子等を用いることができ、2種以上併用してもよい。結晶核剤を含有させる場合、0.01~3.0重量%含有させるのが適当である。この含有量があまり少なければ結晶化促進剤としての効果が乏しく、逆にあまり多いと成形性が悪くなる。

【0022】本発明の成形物は、上記のようなコポリエステルAとポリエステルBとを用いて、Aが表面部、Bが内部を形成するように成形し、コポリエステルAのガラス転移点以上、融点以下の温度で熱処理することにより得られる。成形物の形態は、繊維、フィルム、各種成形品等、用途に応じて適宜選定できる。具体的には、コポリエステルAの中空体の内部にポリエステルBを封入した形態のものやコポリエステルAを表面層、ポリエステルBを内層とした積層フィルム等が挙げられる。なお、コポリエステルAとポリエステルBとの割合は、発熱性と形状記憶性とを考慮すると、重量比で1:2~2:1が適当である。

【0023】本発明の成形物を使用するに当たって変形を与える温度は、コポリエステルAのガラス転移点以上とすることが好ましい。変形を与える方法は特に制限されず、成形物の形態、肉厚等に応じて変形させ易い温度雰囲気（例えば、加熱空気、加熱液体、水蒸気）中で変形を与えることができる。変形を固定するには、変形を保持したままでコポリエステルAのガラス転移点未満に冷却すればよい。成形物から変形を取り除き、記憶された形状を回復させるには、コポリエステルAのガラス転移点以上融点以下、かつポリエステルBの融点以上の温度に加熱すればよく、変形は自動的に解除され、形状が回復する。一般に温度を高くするほど成形物が所定の形

状に回復する時間は短くなる。外気温の影響を受けて成形物の温度が低下するにつれて融解したポリエステルBが固化するとともに結晶化して結晶化熱を放出し、この結晶化熱により成形物は発熱性を発揮する。

#### 【0024】

【実施例】次に、実施例により本発明を具体例に説明する。なお、測定及び評価法は次のとおりである。

##### (a) 極限粘度 $[\eta]$

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒として、温度20°Cで測定する。

##### (b) 融点及び結晶化特性

パーキンエルマー社製示差走査型熱量計DSC-2型を用い、次の条件で測定する。窒素気流中で、-30°Cから昇温速度10°C/分で280°Cまで昇温し、5分間保持した後、降温速度10°C/分で-30°Cまで降温して3分間保持し、再び昇温速度10°C/分で280°Cまで昇温する。再度昇温時の融解ピーク温度を融点 $T_m$ 、降温時の結晶化温度のピークを降温結晶化温度 $T_c$ 、降温時の結晶化ピーク面積を結晶化熱 $\Delta H_c$ とする。

##### (c) 形状記憶性の有無

形状記憶性有：コポリエステルAのガラス転移点 $T_g$ 未満の温度で変形の固定が可能で、 $T_g$ 未満の温度で放置して変形せず、かつ $T_g$ 以上の温度に加熱することにより形状が完全に回復するもの。

形状記憶性無：コポリエステルAの $T_g$ 未満の温度で変形の固定が不可能又は不完全であるか、 $T_g$ 以上の温度に加熱しても形状の回復が不可能又は不完全なもの。

##### (d) 発熱性

コポリエステルAの $T_g$ 以上 $T_m$ 以下で、ポリエステルBが融解する温度に加熱し、10°Cの雰囲気中に放置し、成形物に表面温度計を取りつけて温度を測定する。ブランクとして、ポリエチレンテレフタレートからなる成形物について同様に測定する。両者の温度差を求めて発熱性を評価する。

#### 【0025】実施例1

テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化反応によって得られたビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びそのオリゴマーに、ドデカン二酸、エチレングリコール及び触媒としてテトラブチルチタネートを加え、250°Cで2時間エステル化反応を行った。次いで、エステル化反応物を重縮合反応器に移し、昇温しながら徐々に減圧し、最終的には、280°C、0.4トルで、4時間重縮合反応を行い、形状記憶能を有するコポリエステル(A)を得た。得られたコポリエステル(A)は、ドデカン二酸の共重合量10モル%で、 $[\eta]$  0.50、 $T_g$  47°C、 $T_m$  238°Cであった。

【0026】また、アジピン酸とその1.6倍モルの1,4-ブタンジオールとを常法によってエステル化反応させ、触媒としてテトラブチルチタネートを加え、270°C、1トルで3時間重縮合反応を行い、ポリエステル(B)を得た。得られたポリエステル(B)は、 $[\eta]$  0.61、 $T_m$  58°C、 $T_c$  27°C、 $\Delta H_c$  60mJ/mgであった。

【0027】コポリエステル(A)を用いて、厚さ630μmの無配向フィルムを製造し、テンター式同時二軸延伸機により、延伸温度95°Cで、縦方向に3倍、横方向に3.5倍延伸し、厚さ72μmの単層配向フィルムを得た。この配向フィルムで袋状物を作成し、その内部にポリエステル(B)を封入して密閉し、成形物とした。この成形物を熱電対に巻きつけて、150°Cで30分間熱処理した。次いで、80°Cの熱水中で平板状に変形させ、20°Cの水に入れてその形態を一時固定し、再び80°Cの熱水中に浸漬したところ、元の形状を回復した。

【0028】実施例2～5及び比較例1～6

コポリエステルA及びポリエステルBとして、表1に示したものをを用いて、実施例1と同様な試験を行った。

【0029】上記の実施例及び比較例の結果をまとめて表1に示す。

【0030】

【表1】

10

20

30

		コポリエステルA		ポリエステルB			形状記憶能	発熱性 ℃
		ジカルボン酸 (モル比)	T <sub>g</sub> ℃	組成	T <sub>m</sub> ℃	ΔHc mJ/ng		
実施例	1	TPA/DDA (90/10)	47	AA/BD	58	60	有	2.2
	2	"	"	AZA/ND	64	100	"	4.0
	3	TPA/AA (70/30)	24	PCL	57	52	"	2.0
	4	TPA/BDA (80/20)	13	SBA/ND	48	95	"	3.5
	5	TPA/AA (70/30)	24	SBA/PD	54	70	"	2.4
比較例	1	TPA/DDA (90/10)	47	PBT	256	89	"	0
	2	"	47	PBT	220	97	"	0
	3	TPA	78	AA/BD	58	60	無	2.2
	4	"	78	SBA/ND	48	95	"	3.5
	5	TPA/BDA (80/20)	13	DDA/EG	82	60	有	0.2
	6	TPA/IPA (80/20)	70	PCL	57	52	無	2.0

注：コポリエステルAのジオール成分はBG。

【0031】なお、表1において、酸成分、ジオール成分及びポリエステルの記号は、次のものを表す。

TPA：テレフタル酸  
ール

DDA：ドデカン二酸  
ール

AA：アジピン酸  
ール

AZA：アゼライン酸  
ール

SEA：セバシン酸

EDA：エイコサン二酸

BD：1,4-ブタンジオリ

ND：1,9-ノナンジオリ

PD：1,5-ペンタンジオリ

EG：エチレングリコ

PCL：ポリカプロラクト

ン

IPA：イソフタル酸  
フタレート

PBT：ポリブチレンテレフタレート

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、食品等の包装用、衣料用、衛生材料用等に適した発熱性を有する形状記憶性ポリエステル成形物が提供される。そして、本発明の成形物は、その形状に任意に変えることができ、融解、凝固を繰り返し行う熱可塑性重合体を使用しているため、用途に合わせて発熱性能を選定することができる。